

Oponentský posudok

Názov dizertačnej práce: „Studium mechanismů korozního porušování náhradních povrchových úprav“

Doktorand: Ing. Kateřina Kreislová

Školitel: prof. Ing. Jan Suchánek, CSc.: ÚST, Fakulta strojní, ČVUT Praha

Práca má 142 strán vrátane literárnych prameňov, 151 obrázkov a 60 tabuliek. Autorka uvádza celkove 113 odkazov na literárne pramene. Je samostatnou autorkou alebo participuje ako prvá autorka na 9 prácach uvedených v autoreferáte k samotnej téme. Významná práca je uvedená pod č. 4. Prednáška „Corrosion Rate and Wash-off Rate of Zinc from Exposed Galvanized Steel“ odznela na medzinárodnej konferencii „Proc. of Conf. Lead @ Zinc´ 05“ v Kyoto (Japan) v roku 2005. Zameranie práce korešponduje so súčasným svetovým trendom povrchového inžinierstva „Surface Engineering“.

Hlavnou témou dizertačnej práce je štúdium mechanizmov korózneho porušovania povlakov nahrádzajúcich ekologicky nevhodné povrchové úpravy ako je predovšetkým chromátovanie šesťmocným Cr (konverzné povlaky, pasivácia).

Ako autorka uvádza, jedným z najväčších používateľov týchto povrchových úprav je automobilový priemysel, ktorý celosvetove spotrebuje ročne cca 35 milónov ton ocelí s rôznou povrchovou úpravou. V rámci ČR a SR je dôležitá skutočnosť, že „Smernica EU 2000/53/EC The End of Life Vehicle Directive“ výrazne obmedzila používanie šesťmocného Cr (Cr^{VI}) a zároveň, že automobilový priemysel má veľmi prísne požiadavky na koróznou odolnosť povrchových úprav.

Ciele zadané dizertačnou prácou doktorandka napriek tomu, že je to veľmi rozsiahla a zložitá problematika splnila. Venovala sa náhradným povrchovým úpravám s rôznou ochrannou účinnosťou, ktoré v súčasnosti dominujú vo svete a to:

- Zn povlakom s pasiváciou na báze trojmocného Cr (Cr^{III})
- zliatinovým ZnNi povlakom
- povlakom s mikrolamelami Zn.

Popísala mechanizmy korózneho správania sa náhradných povlakov a navrhla metodiku urýchlených korózných skúšok týchto povlakov.

Úroveň rozboru súčasného stavu riešenej problematiky je na požadovanej úrovni. Snáď by bolo zaujímavé vysvetliť, prečo doktorandka neuvádza knihu autorov Bhushan, B. - Gupta, B.K.: Handbook of TRIBOLOGY. Materials, Coatings and Surface Treatments. KPC. Malabar, FL. 1997, patenty a www stránky.

Teoretický prínos dizertačnej práce je predovšetkým v popísaní mechanizmov korózneho správania sa náhradných povlakov podporených rozsiahlymi urýchlenými skúškami a adekvátnymi špičkovými metódami štúdia degradácie povrchov. Zistilo sa, že koróznou odolnosť pasívnych povlakov na báze trojmocného Cr (Cr^{III}) možno významne zvýšiť aplikáciou utesňovacích povlakov. Relatívne vysoká korózna odolnosť povlakov na báze Zn mikrolamiel je daná hrúbkou povlaku, jeho celistvosťou a odolnosťou pojivovej zložky povlaku. Ostré hrany urýchľujú korózne porušovanie. Pri korózii Zn lamiel dochádza k zvýšeniu ich objemu a narušovaniu celistvosti a súdržnosti pojivovej zložky povlaku. Iný prípad je ak sa v povlaku vyskytujú nespojitosti, ktorými korózne prostredie rýchlo preniká k základnému materiálu. Zistilo sa, že ZnNi povlaky majú úplne odlišný mechanizmus korózne odolnosti a korózneho napadnutia v závislosti na intenzite pôsobiaceho prostredia. Výsledky experimentov poukázali na vyššiu koróznou odolnosť ZnNi zliatinových povlakov v porovnaní s elektrolyticky vylúčenými Zn povlakmi ale tiež na významne odlišný koróznym mechanizmus oboch druhov elektrolytických povlakov v laboratórnych a atmosferických podmienkach. Pri korózii ZnNi povlakov po expozícii dochádza k prednostnému úbytku Zn z povlaku a zostávajúci povlak sa obohacuje o Ni. Zbytkový povlak sa stáva elektrochemicky ušľachtilejší a môže sa prejavovať sklonom k bodovému koróznemu napadnutiu. Zistilo sa tiež, že trhlinky v povlaku vedú k vzniku väčších anodických oblastí a k anodickému rozpúšťaniu Zn. V koróznom agresívnom prostredí môžu korózne produkty Zn vyplňovať vznikajúce trhlinky a zabraňovať znižovaniu korózne odolnosti povlaku. Na korózne správania sa ZnNi povlakov nemá výrazný vplyv dodatočné chromátovanie. V podmienkach menej intenzívneho korózneho namáhania a trhlinkami v povlaku až na základný kov sa osvedčilo čierne chromátovanie a utesňovanie.

Praktický prínos je vo viacerých oblastiach. Získali sa cenné informácie z oblasti urýchlených korózných skúšok vybraných druhov povrchových úprav aplikovaných v automobilovom priemysle ako aj po dlhodobejšej expozícii na atmosferickej stanici Kopisty, kde je atmosféra znečistená SO_2 . Sledoval sa čas do vzniku korózie povlaku a čas do vzniku korózie základného kovu. Výsledky sa porovnali s chromátovými povlakmi Cr^{VI} , ktorý prechádza do životného prostredia. Doktorandka navrhla metodiku urýchlených korózných skúšok náhradných povlakov urýchlenými laboratórnymi skúškami a v reálnych podmienkach. Kritériami sú: čas do vzniku korózie povlaku a čas do vzniku korózie podkladového kovu. Doporučuje tiež, aby automobilky definovali prípustný rozsah lokálneho jamkového poškodenia. Hodnotenie povrchovej úpravy by podľa nej malo byť rozlíšené pre rovnú plochu a napr. pre hrany súčiastok. Návrh požiadaviek na urýchlené korózne skúšky elektrolytických zliatinových ZnNi povlakov je uvedený v tabuľkovej forme na

základe ich rozdelenia podľa stupňa korózneho ovplyvňovania. Pre prax je dôležité tiež, že je k dispozícii obširny dokumentačný materiál (fotografie neporušených a porušených povrchov), ktorý môže slúžiť ako etalón pri vyhodnocovaní korózneho napadnutia v praxi, vrátane korózie automobilov v dôsledku posypových solí.

Zvolené metódy riešenia boli adekvátne zložitej riešenej problematike. Zameranie sa na elektrolytický Zn povlak s chromátovaním Cr^{VI} a jeho náhradu bolo logické a vynútila si to tak ekologická situácia ako aj medzinárodná konvencia ohľadom zábrany úniku Cr^{VII} do životného prostredia.

Okrem skúšok podľa ČSN sa realizovali špičkové metódy hodnotenia vytvorených povrchov v automobilkách a degradovaných povrchov (AES, SEM/EDS, EIS, FTIR, XPS.). Reakcie chromátov s povrchom sa študovali napr. SEM/EDS metódou a Ramanovou spektroskopiou. Korózne vrstvy s chromátovými povlakmi po korózných skúškach sa hodnotili REM s rtg difrakčným mikroanalyzátorom EDAX. Napriek tomu, že niektoré analýzy sú náročné a nákladné sú nevyhnutné pre poznanie mechanizmu porušenia tej ktorej vrstvy za rôznych podmienok ich testovania. So spôsobom akým boli použité metódy riešenia aplikované možno súhlasiť.

Doktorand jednoznačne potvrdil, že je v danej oblasti dostatočne erudovaný. Zodpovedajú tomu okrem dosiahnutých významných výsledkov aj kvalitné publikácie najmä v zahraničí.

Po formálnej stránke možno práci do určitej miery vytknúť sporadické preklepy, nedopísané slová, chýba obr. 26, farebné označenie (obr. 49 a 50) a v niektorých prípadoch aj určité nepresnosti v označovaní, či názve jednotiek ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\omega\cdot\text{m}$, N.m).

V práci, či autoreferáte by bolo vhodné filozoficky uviesť konkrétne prínosy pre vedu a prax.

K práci mám nasledujúce otázky:

- aké má doktorandka poznatky s povrchovou úpravou plôch vzniknutých po delení materiálov (kovov) kyslíkom, plazmovým oblúkom a laserom ?
- aké má skúsenosti s opravou povrchových vrstiev degradáciou v TOO po zvaraní ?
- prečo sa hovorí o dobrej zvariteľnosti ferozinkových povlakov ?
- prečo je zlepšená zvariteľnosť elektrolyticky pokovených dielov zliatinovým povlakom ZnNi ?
- Aký je dôvod, že pasívne povlaky 3 mocného Cr sú odolnejšie proti tepelnému namáhaniu ako povlaky 6 mocného Cr ?
- Pre galvanické povlaky Zn sú ako náhrada za chromátované overované soli lantanu (str. 46). Prečo práve lantan ?

Celkove konštatujem, že predložená práca má vysokú odbornú úroveň. Výsledky možno jednoznačne hodnotiť, že majú vedecký prínos a sú aj veľmi prospešné pre technickú prax. Predovšetkým sú to povrchovo upravené materiály automobilov.

Prácu odporúčam k obhajobbe a po úspešnom obhájení udeliť doktorandke titul „PhD.“

V Trnave, 21. 04. 2008

prof. Ing. Milan Turňa, PhD. IWE.